



TITLE:

Synthesis and Properties of Electron-Deficient Polycyclic Aromatic Compounds(Abstract_要 旨)

AUTHOR(S):

Chaolumen

CITATION:

Chaolumen. Synthesis and Properties of Electron-Deficient Polycyclic Aromatic Compounds. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20392>

RIGHT:

許諾条件により本文は2018-03-23に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	朝 魯 門
論文題目	Synthesis and Properties of Electron-Deficient Polycyclic Aromatic Compounds (電子受容性の多環芳香族化合物の合成と性質)		
<p>本論文は、多環芳香族炭化水素（PAH）の骨格内に 5 員環を組み込んだ化合物 CP-PAH（cyclopenta-fused PAH の略）ならびに電子求引性の置換基を導入した PAH に関して、効率的な合成法、反応機構、物性ならびに反応性の解明に取り組んだ結果をまとめたものであり、序論を含む 6 つの章からなっている。</p> <p>序論では、本研究の背景、目的および内容について概説している。</p> <p>第 1 章では、反芳香族性をもつことが知られる π 共役化合物としてピラシレンに着目し、この骨格をテトラセン骨格に組み込んだ CP-PAH の高効率合成ルートを実証している。すなわち、塩化鉄(III)を酸化剤とした酸化的 C-H カップリング反応を用いる手法により、ジフェニルテトラセン誘導体の分子内二重環化反応が効率的に進行し、5 員環を二つ含むテトラベンゾ縮環ピラシレンが合成できることを示し、得られた化合物が高い電子受容性をもつことを明らかにしている。さらに、テトラベンゾ縮環ピラシレンの反応性について検討し、<i>n</i>-ブチルリウムを加えた後に求電子剤を作用させる手法により、湾曲した π 共役面をもつ 1,4-付加体に誘導できることを示している。これに加えて、テトラベンゾ縮環ピラシレンがテトラセンに類似した反応性を保持していることを反映し、ベンザインの付加反応が位置選択的に進行し、トリプチセン構造を含む平面型 π 共役分子に変換できることも見出している。興味深いことに、これらの化合物は溶液中において類似の発光特性を示すのに対し、結晶状態では顕著に異なる固体発光特性を示すことを明らかにしている。X 線結晶構造解析の結果、ベンザイン付加体は大きくスリップしたダイマー構造を形成するのに対し、1,4-付加体は湾曲した π 共役系の凹面同士で face-to-face 型ダイマー構造を形成し、エキシマー状態が安定化されることにより発光ピークが長波長シフトしたことを示している。</p> <p>第 2 章では、より大きな π 共役系をもつ CP-PAH の合成を目的として、ジナフチルテトラセン誘導体を前駆体に用いる分子内酸化的 C-H カップリング反応を検討している。この前駆体は理論的に三種類の生成物を与える可能性が考えられたものの、5 員環と 6 員環の形成を伴う非対称な二重環化反応が極めて高い選択性で進行することを明らかにしている。また、X 線結晶構造解析の結果、得られた CP-PAH は捻れた π 共役骨格をもち、近赤外領域に及ぶ吸収特性を示すことも明らかにしている。これまで、酸化的 C-H カップリング反応に関しては、前駆体からラジカルカチオンあるいはアレニウムイオンが発生した後、炭素-炭素結合が形成される反応機構が広く受け入れられてきた。ジナフチルテトラセン誘導体の非対称環化反応に関する実験および DFT 計算による考察の結果、この非対称な二重環化反応はこれまでに提唱されていないジカチオン中間体を經由する機構により合理的に説明できることを示している。さらに、このジカチオン中間体を経る反応経路は、テトラセン誘導体に特有の反応機構ではなく、例えばペリレン誘導体など電子豊富な前駆体の酸化的 C-H カップリング反応にも適用できる可能性を示している。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	朝 魯 門
<p>第3章では、5員環を一つ含むジナフト縮環テトラセン誘導体の反応性を検討している。すなわち、その捻れたπ共役面に対するベンザインの[4+2]付加環化反応により、モノ付加体に加えて、ビス付加体が位置選択的に得られることを見出し、実験ならびにDFT計算により得られるNMRスペクトルを比較することにより、ビス付加体の分子構造を明らかにしている。また、モノ付加体は結晶中において一次元πスタック構造を形成し、固体発光特性を示さないのに対し、ビス付加体は分子内に嵩高い二つの架橋部位をもつために分子間相互作用がより抑制されることを反映し、明確な固体発光特性を示すことを明らかにしている。</p> <p>第4章では、ピラシレン骨格を含む含硫黄CP-PAHとして、ジチエノ縮環テトラセン誘導体を酸化的C-Hカップリング反応により合成している。ジチエノ縮環テトラセン誘導体の^1H NMR測定の結果、芳香族領域のシグナルが対応するジベンゾ縮環体と比較して高磁場側にシフトしていることから、チオフエン縮環構造の導入が芳香族性を大幅に低下させることを明らかにしている。磁場中における環電流を可視化することのできるACID (anisotropy of current induced density) 計算の結果、ジチエノ縮環テトラセン誘導体のピラシレン部位に含まれる二つの5員環に顕著な常磁性環電流が存在することを明らかにしている。さらに、強い反芳香族性の寄与を反映して、電子豊富な縮環チオフエン部位を含むにもかかわらず、ジチエノ縮環テトラセン誘導体に対応するジベンゾ縮環体より高い電子受容性を示し、またそれにより狭いHOMO-LUMOギャップをもつことを示している。</p> <p>第5章では、電子求引性の置換基を導入した多環芳香族化合物に関して、代表的な電子輸送性材料として知られるペリレンビスイミド(PBI)誘導体に焦点をあて、二つのベンゾ縮環構造を導入する位置が電子状態に及ぼす効果を検討している。PBI誘導体のナフタレン部位の両側からベンゾ縮環構造を導入したπ拡張型PBIを塩基性条件下での分子内環化反応により合成できることを示し、得られた分子のX線結晶構造解析の結果から、捻れたπ共役面をもつことを示している。このπ拡張型PBIは、テトラセン部位が構築される効果によりHOMO準位が大きく上昇する結果、HOMO-LUMOギャップが狭まり、900 nmにまで及ぶ近赤外光領域に幅広い吸収帯を示すことを明らかにしている。</p> <p>以上のように、本研究では、電子受容性の多環芳香族化合物に関して、実験および計算化学の両アプローチから検討を実施し、酸化的C-Hカップリング反応を用いる手法により5員環構造を含む一連のCP-PAH類を効率的に合成できることを実証している。これらの基礎物性ならびに構造修飾において重要となる反応性を解明し、特異な三次元構造をもつ固体発光性化合物に変換できることを明らかにしている。また、古くからPAH類の合成に多用されてきた酸化的C-Hカップリング反応が、テトラセン誘導体の二重環化反応においては、これまで提唱されていないジカチオン中間体を経る反応機構で進行することを初めて示している。さらに、優れた電子輸送性材料として知られるPBI誘導体に関しても、二つのベンゾ縮環構造を導入することによるπ共役拡張の効果を明らかにしている。</p>			

本論文は、多環芳香族炭化水素 (PAH) の骨格内に、5 員環を組み込むあるいは電子求引性の置換基を導入することにより、高い電子受容性をもつ多環芳香族化合物を合成し、物性ならびに反応性の解明に取り組んだ結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. ジフェニルテトラセン誘導体の酸化的 C-H カップリング反応を用いる分子内二重環化反応により、5 員環を二つ含む PAH が効率的に合成できることを実証した。PAH 骨格内に反芳香族性をもつことが知られるピラシレン部位が構築されることを反映し、得られた生成物は高い電子受容性をもつことを示した。さらに、5 員環を含む PAH の反応性を開拓することにより、平面型または湾曲型の三次元 π 共役分子に変換し、これらの化合物が顕著に異なる固体発光特性を示すことを明らかにした。

2. ジナフチルテトラセン誘導体を用いる酸化的 C-H カップリング反応が非対称な二重環化体を高い選択性で与えることを示した。また、得られた PAH は捻れた π 共役骨格をもち、近赤外領域に及ぶ吸収特性を示すこと明らかにした。実験および計算化学に基づいた考察の結果、これまでに提唱されていないジカチオン中間体を經由する反応機構により、この非対称二重環化反応を説明できることを示した。

3. ジナフト縮環テトラセン誘導体の捻れた π 共役面に対するベンザインの [4+2] 付加環化反応により、モノ付加体に加えてビス付加体得られることを実験および計算化学に基づいた考察から明らかにした。さらに、ビス付加体は分子内に嵩高い二つの架橋部位をもつことを反映し、固体発光特性を示すことを明らかにした。

4. 酸化的 C-H カップリング反応を用いる手法によりピラシレン構造を含むジチエノ縮環テトラセン誘導体が合成できることを示した。得られた生成物は、対応するジベンゾ縮環体と比較して狭い HOMO-LUMO ギャップをもち、芳香族性が大幅に低下していることを明らかにした。実験および計算化学的アプローチにより、磁場中では二つの 5 員環部分に強い常磁性環電流が存在することを示した。

5. 代表的な電子輸送性材料の一つであるペリレンビスイミド (PBI) 誘導体にジベンゾ縮環構造を導入すると、捻れた π 共役骨格が構築されることを示した。得られたジベンゾ縮環 PBI は、テトラセン部位が構築される効果により HOMO 準位が大きく上昇する結果、HOMO-LUMO ギャップが狭まり、近赤外領域に吸収特性を示すことを明らかにした。

以上、本論文は、高い電子受容性をもつ一連の多環式 π 共役化合物に関して、高効率合成、特異な反応性、構造と物性相関を実験と計算化学の両面から実証し、今後の機能性有機材料の開発に重要な知見を提供したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。